

PCT/JP03/03885  
Rec'd PCT/PTO 24 SEP 2004  
27.03.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 3月27日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-090018

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-090018 ]

出 願 人  
Applicant(s):

独立行政法人物質・材料研究機構  
石川島播磨重工業株式会社

REC'D 23 MAY 2003

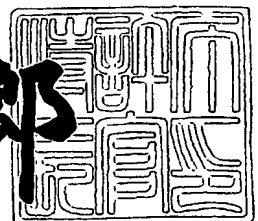
WIPO PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033329

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP02162-YI

【提出日】 平成14年 3月27日

【国際特許分類】 C22C 19/00

【発明の名称】 N i 基一方向凝固超合金

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現1丁目2番1号  
独立行政法人物質・材  
料研究機構内

【氏名】 小林 敏治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現1丁目2番1号  
独立行政法人物質・材  
料研究機構内

【氏名】 小泉 裕

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現1丁目2番1号  
独立行政法人物質・材  
料研究機構内

【氏名】 横川 忠晴

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現1丁目2番1号  
独立行政法人物質・材  
料研究機構内

【氏名】 原田 広史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都西東京市向台町3丁目5番1号  
石川島播磨重工業株

式会社内  
【氏名】 青木 祥宏  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都西東京市向台町3丁目5番1号  
石川島播磨重工業株  
式会社内  
【氏名】 正木 彰樹  
【特許出願人】  
【識別番号】 301023238  
【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
【特許出願人】  
【識別番号】 000000099  
【氏名又は名称】 石川播磨重工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100093230  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西澤 利夫  
【電話番号】 03-5454-7191  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009911  
【納付金額】 7,000円  
【その他】 国以外の全ての持分の割合 1 / 3  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Ni基一方向凝固超合金

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al: 5.0~7.0wt%、Ta+Nb+Ti: 4.0~8.0wt%、Mo: 1.0~4.5wt%、W: 4.0~8.0wt%、Re: 3.0~6.0wt%、Hf: 2.0wt%以下、Cr: 5.0wt%以下、Co: 15.0wt%以下、Ru: 1.0~4.0wt%、C: 0.2wt%以下、B: 0.03wt%以下を含有し、残部がNiと不可避免の不純物からなる組成を有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金。

【請求項2】 Mo: 2.9~4.5wt%、を含有することを特徴とする請求項1に記載のNi基一方向凝固超合金。

【請求項3】 Ta: 4.0~6.0wt%、を含有することを特徴とする請求項1に記載のNi基一方向凝固超合金。

【請求項4】 Al: 5.8~6.0wt%、Ta+Nb+Ti: 5.8~6.0wt%、Mo: 2.8~3.0wt%、W: 5.8~6.0wt%、Re: 4.8~5.0wt%、Hf: 0.08~0.12wt%、Cr: 2.8~3.0wt%、Co: 5.8~6.0wt%、Ru: 1.8~2.2wt%、C: 0.05~0.09wt%、B: 0.01~0.02wt%を含有し、残部がNiと不可避免の不純物からなる組成を有することを特徴とする請求項1に記載のNi基一方向凝固超合金。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の超合金において、さらにSi: 0.01~0.1wt%を含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の超合金において、さらに、V: 2.0重量以下、Zr: 1.0wt%以下、Y: 0.2wt%以下、La: 0.2wt%以下、Ce: 0.2wt%以下の元素を単独あるいは複合的に含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、Ni基一方向凝固超合金に関するものであり、さらに詳しくは、高温でのクリープ特性に優れ、ジェットエンジンやガスタービンなどのタービンブレードやタービンペーン等の高温、高応力下で使用される部材として好適な、新しいNi基一方向凝固超合金に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術と発明の課題】

従来、Ni基一方向凝固超合金としてはRene80 (Co: 9.5 wt%, Cr: 14.0 wt%, Mo: 4.0 wt%, W: 4.0 wt%, Al: 3.0 wt%, Co: 17.0 wt%, B: 0.015 wt%, Ti: 5.0 wt%, Zr: 0.03 wt%で残部がNiからなる合金) およびMar-M247 (Co: 10.0 wt%, Cr: 8.5 wt%, Mo: 0.65 wt%, W: 10.0 wt%, Al: 5.6 wt%, Ta: 3.0 wt%, Hf: 1.4 wt%, C: 0.16 wt%, B: 0.015 wt%, Ti: 1.0 wt%, Zr: 0.04 wt%で残部がNiからなる合金) などが知られている。また、第3世代のNi基一方向凝固超合金として、TMD-103 (日本特許第2905473号) がある。

## 【0003】

これら従来のNi基一方向凝固超合金は、Ni基単結晶合金に比べて高温強度で劣るものの、鑄造時の結晶方向性や割れなどの欠陥が少ないため、製造の歩留まりが良く、また、複雑な熱処理を必要としない点で優れている。しかしながら、Ni基一方向凝固超合金については、このような特徴を実際的に生かすためにも、高強度を向上させることが求められていた。それと言うのも、ガスタービンの効率を高めるためには燃焼温度を高めることが最も効率的であるので、このような観点からも、さらに高温強度性に優れたNi基一方向凝固超合金の出現が望まれていた。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するためのものとして、第1には、Al

: 5.0~7.0 wt%、Ta+Nb+Ti: 4.0~8.0 wt%、Mo: 1.0~4.5 wt%、W: 4.0~8.0 wt%、Re: 3.0~6.0 wt%、Hf: 2.0 wt%以下、Cr: 5.0 wt%以下、Co: 15.0 wt%以下、Ru: 1.0~4.0 wt%、C: 0.2 wt%以下、B: 0.03 wt%以下を含有し、残部がNiと不可避免の不純物からなる組成を有するNi基一方向凝固超合金を提供するものであり、第2には、上記組成において、Mo: 2.9~4.5 wt%、を含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金を、また、第3には、Ta: 4.0~6.0 wt%、を含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金を、さらに、第4には、Al: 5.8~6.0 wt%、Ta+Nb+Ti: 5.8~6.0 wt%、Mo: 2.8~3.0 wt%、W: 5.8~6.0 wt%、Re: 4.8~5.0 wt%、Hf: 0.08~0.12 wt%、Cr: 2.8~3.0 wt%、Co: 5.8~6.0 wt%、Ru: 1.8~2.2 wt%、C: 0.05~0.09 wt%、B: 0.01~0.02 wt%を含有し、残部がNiと不可避免の不純物からなる組成を有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金を提供するものである。

#### 【0005】

そして、この出願の発明は、第5には、上記超合金において、Si: 0.01~0.1 wt%を含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金であり、また、第6には、上記合金において、さらにV: 2.0 wt%以下、Zr: 1.0 wt%以下、Y: 0.2 wt%以下、La: 0.2 wt%以下、Ce: 0.2 wt%以下、の元素を単独あるいは複合的に含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金を提供するものである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつNi基一方向凝固超合金を提供するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

#### 【0007】

この出願の発明が提供する上記のNi基一方向凝固超合金はいずれも、オーステナイト相たる $\gamma$ 相（母相）と、この母相中に分散析出した中間規則相たる $\gamma'$

相（析出相）とを有している。 $\gamma'$ 相は、主として $\text{Ni}_3\text{Al}$ で表される金属間化合物からなり、この $\gamma'$ 相の存在により高温強度が向上することになる。

## 【0008】

このような高温強度の向上を可能とするこの出願の発明のNi基一方向凝固超合金について、その組成限定の理由を説明すると以下のとおりである。

## 【0009】

Crは、耐酸化性に優れた元素であり、Ni基一方向凝固超合金の高温耐食性を向上させる。

## 【0010】

Cr（クロム）の組成比は、Cr 5.0 wt %以下の範囲が好ましく、2.9 wt %とすることが最も好ましい。Crを含まないと、所望の高温耐食性を確保できなくなるので好ましくなく、5.0 wt %を超えると $\gamma'$ 相の析出物が抑制されるとともに $\sigma$ 相や $\mu$ 相などの有害相が生成し、高温強度が低下するので好ましくない。

## 【0011】

Mo（モリブデン）は、W及びTaとの共存下にて、母相である $\gamma$ 相に固溶して高温強度を増加させるとともに析出硬化により高温強度に寄与する。Moの組成比は1.0～4.5 wt %の範囲が好ましく、2.9～4.5 wt %の範囲がより好ましく、特に2.9 wt %とすることが最も好ましい。Moの組成比が1.0 wt %未満であると、所望の高温強度を確保できないので好ましくなく、一方、4.5 wt %を超えても、高温強度が低下し、さらには高温耐食性も低下するので好ましくない。

## 【0012】

W（タングステン）は、上記のようにMo及びTaとの共存下にて固溶強化と析出硬化の作用により、高温強度を向上させる。Wの組成比は、4.0～8.0 wt %の範囲が好ましく、5.9 wt %とすることが最も好ましい。Wの組成比が4.0 wt %未満であると、所望の高温強度を確保できないので好ましくなく、Wの組成比が8.0 wt %を超えると高温耐食性が低下するので好ましくない。

## 【0013】

Ta (タンタル) と Nb (ニオブ) と Ti (チタン) は、ともに、上記のように Mo 及び W との共存下にて固溶強化と析出強化の作用により高温強度を向上させ、また、一部が  $\gamma'$  相に対して析出硬化し、高温強度を向上させる。Ta + Nb + Ti の組成比は、4.0 ~ 8.0 wt % の範囲が好ましく、4.0 ~ 6.0 wt % の範囲がより好ましく、5.9 wt % とすることが最も好ましい。Ta + Nb + Ti の組成比が 4.0 wt % 未満であると、所望の高温強度を確保できないのでこのましくなく、8.0 wt % を超えると  $\sigma$  相や  $\mu$  相などの有害相が生成し、高温強度が低下するので好ましくない。

## 【0014】

Al (アルミニウム) は Ni (ニッケル) と化合し、母相中に微細均一に分散析出する  $\gamma'$  相を構成する  $Ni_3Al$  で表される金属間化合物を、体積分率で 60 ~ 70 % の割合で形成し、高温強度を向上させる。Al の組成比は 5.0 ~ 7.0 wt % の範囲が好ましく、5.9 wt % とすることが最も好ましい。Al の組成比が 5.0 wt % 未満であると、 $\gamma'$  相の析出量が不十分となり、所望の高温強度を確保できないので好ましくなく、7.0 wt % を超えると、共晶  $\gamma'$  相と呼ばれる粗大な  $\gamma$  相が多く形成され、液体化処理が不可能となり、高い高温強度を確保できなくなるので好ましくない。

## 【0015】

Hf (ハフニウム) は粒界偏析元素であり、 $\gamma$  相と  $\gamma'$  相の粒界に偏析して粒界を強化し、これにより高温強度を向上させる。Hf の組成比は、2.0 wt % 以下の範囲が好ましく、0.10 wt % とすることが最も好ましい。Hf を含まないと、結晶粒界強化が不十分となり、所望の高温強度を確保できなくなるので好ましくなく、2.0 wt % を超えると、局部溶融を引き起こして高温強度を低下させるおそれがあるので好ましくない。

## 【0016】

Co (コバルト) は Al, Ta などの母相に対する高温下での固溶限度を大きくし、熱処理によって微細な  $\gamma'$  相を分散析出させ、高温強度を向上させる。Co の組成比は 15.0 wt % 以下の範囲が好ましく、5.9 wt % とすること



が最も好ましい。Coを含まないと、 $\gamma'$ 相の析出量が不十分となり、所望の高温強度を確保できないので好ましくなく、15.0wt%を超えると、Al、Ta、Mo、W、Hf、Crなどの他の元素とのバランスが崩れ、有害相が析出して高温強度が低下するので好ましくない。

## 【0017】

Re（レニウム）は母相である $\gamma$ 相に固溶し、固溶強化により高温強度を向上させる。また、耐食性を向上させる効果もある。一方でReを多量に添加すると、高温時に有害相であるTCP相が析出し、高温強度が低下するおそれがある。Reの組成比は、3.0～6.0wt%の範囲が好ましく、4.9wt%とすることが最も好ましい。Reの組成比が3.0wt%未満であると、 $\gamma$ 相の固溶強化が不十分となって所望の高温強度が確保できなくなるので好ましくなく、Reの組成比が6.0wt%を超えると、高温時にTCP相が析出し、高い高温強度を確保できなくなるので好ましくない。

## 【0018】

Ru（ルテニウム）は、この出願の発明を特徴づける元素の一つであって、TCP相の析出を抑え、これにより高温強度を向上させる。Ruの組成比は1.0～4.0wt%の範囲が好ましく、2.0wt%とすることが最も好ましい。Ruの組成比が1.0wt%未満であると、高温時にTCP相が析出し、高い高温強度を確保できなくなるので好ましくなく、Ruの組成比が4.0wt%を超えると、コストが高くなるので好ましくない。

## 【0019】

C（炭素）は粒界強化に寄与し、Cの組成比は0.2wt%以下の範囲が好ましく、0.05～0.1wt%とすることが最も好ましい。Cを含まないと粒界強化の効果が確保できなくなるので好ましくなく、Cの組成比が0.2wt%を超えると延性を害するので好ましくない。

## 【0020】

B（ホウ素）はCと同様に粒界強化に寄与し、Bの組成比は0.03wt%以下の範囲が好ましく、0.01～0.02wt%とするのが最も好ましい。

## 【0021】

Bの組成比が0.01wt%未満であると粒界強化の効果が確保できなくなるので好ましくなく、Bの組成比が0.03wt%を超えると延性を害するので好ましくない。

## 【0022】

Si（シリコン）は、合金表面に $\text{SiO}_2$ 皮膜を生成させて保護皮膜として耐酸化性を向上させる元素である。従来、シリコンは不純物元素として取り扱われてきたが、本発明において、シリコンを意図的に含有させて、上述のように耐酸化性向上に有効活用している。また、 $\text{SiO}_2$ 酸化皮膜は他の保護酸化皮膜と比較して割れが発生しにくく、クリープや疲労特性を向上させる効果もあると考えられる。しかし、シリコンを大量に添加することは他の元素の固溶限を低下させることにもなるため、含有量を0.01～0.1wt%と規定した。

## 【0023】

そして、この出願の発明のNi基一方向凝固超合金には、その組成に、さらに別の元素として、V、Zr、Y、LaおよびCeの一種以上を以下の観点で含有させてもよい。

## 【0024】

V（バナジウム）はガンマプライム相に固溶し、ガンマプライム相を強化する元素である。しかしながら、過度の添加はクリープ強度を下げるため、V 2.0wt%以下と規定する。

## 【0025】

Zr（ジルコニウム）はBやCと同様に粒界を強化する元素である。しかしながら、過度の添加はクリープ強度を下げるため1.0wt%以下とする。

## 【0026】

Y（イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）はニッケル基超合金を高温で使用中にアルミナ、クロミアなどに形成する保護酸化皮膜の密着性を向上させる元素である。しかしながら過度の添加は他の元素の固溶限を低下させることになるためY 0.2wt%以下、La 0.2wt%以下、Ce 0.2wt%以下と規定する。

## 【0027】

以上のとおりのこの出願のNi基一方向凝固超合金は、従来公知の一方向凝固合金の製造法の手順や条件を勘案して、所定の元素組成を有するものとして溶解鑄造により製造することができる。そして、この製造の際には、一つの結晶を成長させるためのセクターを用いることにより単結晶としてNi基単結晶超合金とすることも可能である。

【0028】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

【0029】

【実施例】

<実施例1>

まず、組成比がCo:5.8wt%、Cr:2.9wt%、Mo:2.9wt%、W:5.8wt%、Al:5.8wt%、Ta:5.8wt%、Hf:0.10wt%、Re:4.9wt%、Ru:2.0wt%、C:0.07wt%、B:0.015wt%、残部がNiと不可避的不純物からなる一方向凝固合金鑄造物を、真空中において200mm/hの凝固速度で溶解鑄造して得た。次に、一方向凝固合金鑄造物を平行部直径4mm、長さ20mmのテストピース(No. 1~2)に加工し、表1に示す条件でクリープ試験を行なった。寿命、伸びおよび絞り、表1に示す結果となった。

【0030】

また、 $LMP = T(20 + \log(t_r)) \times 10^{-3}$ 、

T: Temperature, K、 $t_r$ : Rupture life、hとして算出されるラーソンミラーパラメータの数値を表1に示した。そして、このLMPと応力の関係を、既存のTMD-103と比較して図1に示した。

【0031】

図中のAは、TMD-103の場合を示している。図1において左上部は、低温で高応力の結果を表し、右下部は、高温で低応力の結果を表しており、曲線が右に行くほどクリープ強度が高いことになる。

【0032】

図 1 から実施例 1 の N i 基一方向凝固超合金は高温側でクリープ強度が優れていることがわかる。

### <実施例 2>

実施例 1 と同様にして得た一方向凝固合金鑄造物を真空中において 1 3 0 0 ℃ の温度で 1 時間予熱した後、1 3 2 0 ℃ の温度に昇温してこの温度で 5 時間保持してから空冷する溶体化处理をし、その後に、真空中において 1 1 0 0 ℃ の温度で 4 時間保持してから空冷する第 1 段と、真空中において 8 7 0 ℃ の温度で 2 0 時間保持してから空冷する第 2 段の 2 段時効処理をした。

### 【 0 0 3 3 】

次に、実施例 1 と同様に加工してテストピース (N o. 3 ~ 5) とし、表 1 に示す条件でクリープ試験を行なったところ、寿命、伸び及び絞り、表 1 に示す結果となり、また、LMP は表 1 および図 2 に示す結果となった。

表 1 から実施例 2 の N i 基一方向凝固超合金は実施例 1 のものよりクリープ強度が優れていることがわかる。

### 【 0 0 3 4 】

また、実施例 2 の N i 基一方向凝固超合金は、図 2 に示したように、商用の N i 基一方向凝固超合金 Rene 8 0 (C) , M a r - M 2 4 7 (B) に比べクリープ強度が低温側から高温側までの広範囲にわたって格段に優れていることがわかる。

### 【 0 0 3 5 】

【表 1】

テストピース (No.)	温度 (℃)	応力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	寿命 (h)	伸び (%)	絞り (%)	LMP P=20 (×1000)
1	900	40	310.6	13.4	14.3	26.387
2	1100	14	85.3	16.7	37.8	30.114
3	900	40	402.2	10.1	15.1	26.519
4	1000	25	152.5	14.9	15.9	28.243
5	1100	14	126.3	14.9	26.3	30.349

### 【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

Ru 元素を含むこの出願の発明のNi 基一方向凝固超合金は、Ru 元素を含まない第3世代のNi 基一方向凝固超合金と比べて、さらに高温側のクリープ強度を向上させた合金であり、ジェットエンジンや産業用のガスタービンなどのタービンブレードやタービンペーンなどに用いた場合、より高温での燃焼ガス中等での使用が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1でのNi 基一方向凝固超合金及び従来のNi 基一方向凝固超合金のクリープ試験結果をラーソンミラーパラメータを用いて表した図である。

【図2】

実施例2のNi 基一方向凝固超合金及び従来のNi 基一方向凝固超合金のクリープ試験結果をラーソンミラーパラメータを用いて表した図である。

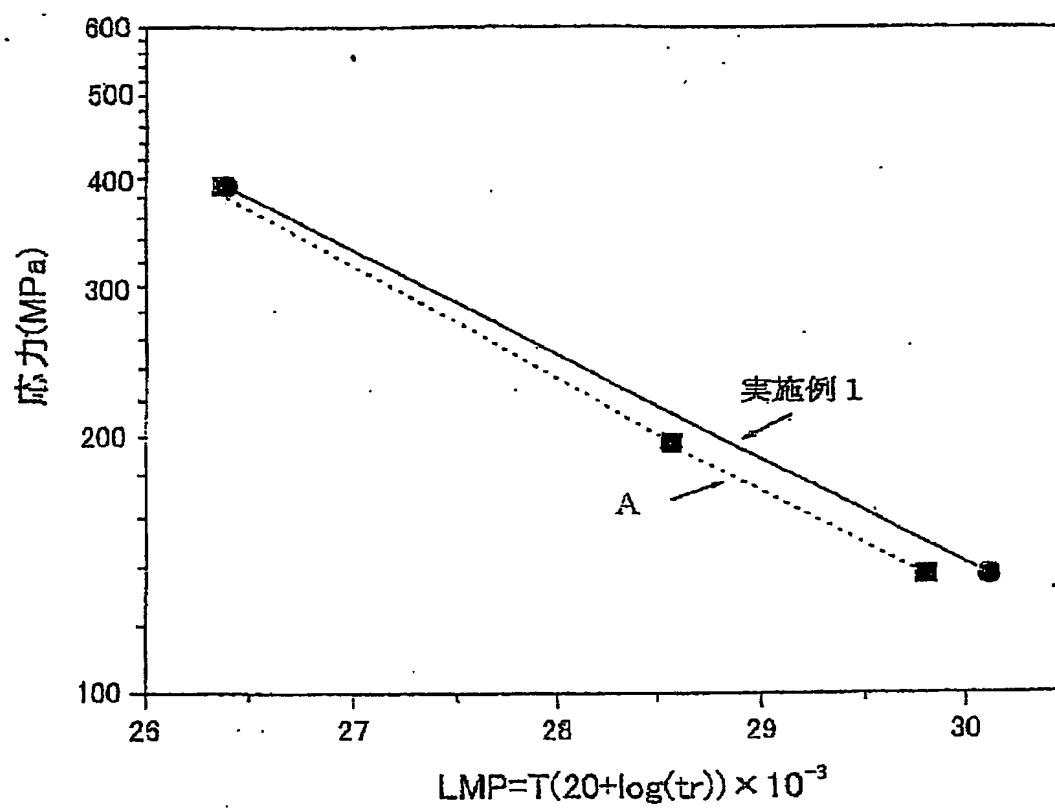
【符号の説明】

- A TMD-103 (第3世代のNi 基一方向凝固超合金)
- B Mar-M247 (商用Ni 基一方向凝固超合金)
- C Rene80 (商用Ni 基一方向凝固超合金)

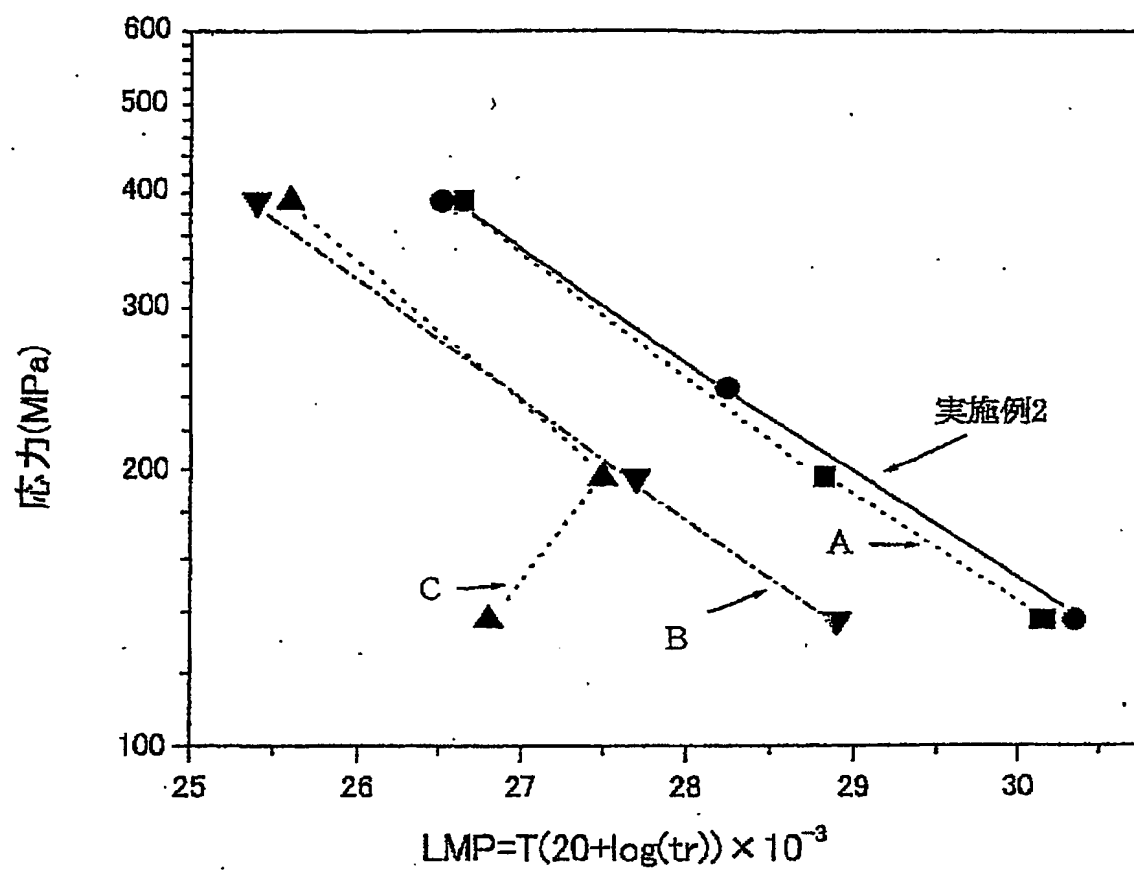
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 ジェットエンジンや産業用のガスタービンなどのタービンブレードやタービンペーンなどに使用可能な、高温でのクリープ強度が大きいNi基一方向凝固超合金を提供する。

【解決手段】 Al : 5.0 ~ 7.0 wt %、Ta+Nb+Ti : 4.0 ~ 8.0 wt %、Mo : 1.0 ~ 4.5 wt %、W : 4.0 ~ 8.0 wt %、Re : 3.0 ~ 6.0 wt %、Hf : 2.0 wt %以下、Cr : 5.0 wt %以下、Co : 15.0 wt %以下、Ru : 1.0 ~ 4.0 wt %、C : 0.2 wt %以下、B : 0.03 wt %以下を含有し、残部がNiと不可避免の不純物からなる組成を有するものとする。

【選択図】

図 2



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-090018
受付番号	50200437785
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成14年 7月19日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	301023238
【住所又は居所】	茨城県つくば市千現一丁目2番1号
【氏名又は名称】	独立行政法人物質・材料研究機構

【特許出願人】

【識別番号】	000000099
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
【氏名又は名称】	石川島播磨重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100093230
【住所又は居所】	東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 西澤国際特許事務所
【氏名又は名称】	西澤 利夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301023238]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	茨城県つくば市千現一丁目2番1号
氏 名	独立行政法人物質・材料研究機構

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0000000099]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名	石川島播磨重工業株式会社